

aber sogar die von dem einen von uns entdeckten Syndiazosulfonate, $C_6H_5 \cdot N \cdot SO_3Me \cdot N$, im Texte (S. 1519) ohne Weiteres als Structur-isomere der Isodiazosulfonate, d. i. als Salze der »Diazobenzolschwefligen Säure«, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot O \cdot SO_3H$, aufgeführt werden, so wird diese directe Beseitigung einer vom Entdecker begründeten Auffassung in einem registrirenden Handbuche wohl allgemein (selbst wenn man das Beweismaterial für ungenügend hält) für unzulässig erachtet werden.

**259. A. Hantzsch, M. Schümann und A. Engler:
Antidiazohydrate und primäre Nitrosamine.**

(Eingegangen am 31. Mai.)

Nach den Principien, welche ich in der Abhandlung »Zur Constitutionenbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen¹⁾ entwickelt habe, lässt sich, wie daselbst bereits angedeutet wurde, die Constitution gewisser Verbindungen von der Form $R \cdot N_2OH$ scharf und eindeutig bestimmen, in welchen die Gruppe N_2OH bisher meist als tautomer angesehen wurde, weil sie theils als Diazohydrat $N \cdot N \cdot OH$ (sterisch als Antidiazohydrat), theils als primäres Nitrosamin $.NH \cdot NO$ reagirt. Wie aber im Folgenden gezeigt werden wird, sind zwar alle Salze $R \cdot N_2OMe$ von gleichartigem Verhalten gemäss ihrer Auffassung als Antidiazotafe $R \cdot N \cdot N \cdot OMe$; allein die freien Wasserstoffverbindungen lassen sich in zwei physicochemisch und auch rein chemisch so scharf gesonderte Abtheilungen gliedern, dass man diese Verschiedenheit nur durch die Annahme erklären kann, es seien die Körper der ersten Abtheilung wirkliche Diazohydrate $R_1 \cdot N \cdot N \cdot OH$ und die der zweiten Abtheilung wirkliche primäre Nitrosamine $R_2 \cdot NH \cdot NO$, wobei es ein sonderbarer Zufall gewollt hat, dass gerade die bisher meist als Nitrosamine angesehenen Verbindungen tatsächlich Diazohydrate, und die für Diazohydrate angesehenen Verbindungen tatsächlich Nitrosamine sind. Man hat also anzunehmen, dass die Gruppe N_2OH in Verbindungen RN_2OH je nach der Natur des mit ihr verbundenen Atomcomplexes R entweder nur als Diazohydrat oder nur als Nitrosamin beständig ist, dass also im letzteren Falle beim Uebergang des Salzes (Diazotats) in die Wasserstoffverbindung eine intramolekulare Umlagerung stattfindet.

¹⁾ Diese Berichte 32, 575.

Die Verbindungen von der Form RN_2OH sind wenig zahlreich. Aus der Fettreihe sind die durch Thiele entdeckten und als Nitrosokörper bezeichneten Stoffe, namentlich sogen. Nitrosourethan und Nitrosoharnstoff, sowie Nitrosoguanidin hervorzuheben; aus der Benzolreihe die vielbehandelten »Isodiazohydrate«; endlich von heterocyclischen Verbindungen namentlich die von mir entdeckten Diazothiazolhydrate oder Nitroso-Imidothiazoline, das Diazouracil Behrend's, die ganz kürzlich von Bamberger entdeckten Diazohydrate aus Amido-Imidazolen und einige andere, weniger wichtige Stoffe.

Es hat sich nun Folgendes ergeben:

Alle Alkalosalze von der Formel RN_2OMe , in welchen $R = COOC_2H_5$ oder ein Benzolrest ist, verhalten sich insofern gleichartig, als sie neutral reagiren und in wässriger Lösung nicht oder nicht merklich hydrolytisch gespalten sind. Die ihnen zu Grunde liegenden Wasserstoffverbindungen von analoger, nicht veränderter Constitution sollten also ebenfalls durchweg ausgesprochene Säuren sein; sie müssten sauer reagiren, Elektrolyte mit bestimmbarer Affinitätsconstante darstellen und mit trocknem Ammoniak direct Salze bilden. Diese Eigenschaften finden sich nun in der That bei einigen freien Hydraten RN_2OH , vor allem beim sogenannten Nitrosourethan, und da dasselbe auch gegenüber Säurechloriden Hydroxylreactionen zeigt, und in die bisher noch unbekannten fetten Diazoäther, z. B. $COOC_2H_5 \cdot N : N \cdot OCH_3$, überführbar ist, so sind derartige Wasserstoffverbindungen unzweifelhaft echte Diazohydrate $R_1 \cdot N : N \cdot OH$, also von demselben Typus wie alle Salze $R \cdot N : N \cdot OMe$.

Andere Verbindungen RN_2OH , vor allem die Repräsentanten der Benzolreihe, sind dagegen hinsichtlich der soeben erwähnten Punkte völlig indifferent; sie reagiren nicht sauer auf Indicatoren, sie leiten den Strom nicht, sie geben nicht direct additiv mit trocknem Ammoniak Ammoniumsalze, sie reagiren nicht direct mit Säurechloriden; da sie also keine Hydroxylreactionen zeigen, so können sie nur die den Diazohydraten isomeren primären Nitrosamine $R \cdot NH \cdot NO$ sein. Aus der Combination dieser Thatsachen folgt also, dass zwei Classen der Verbindungen RN_2OH zu unterscheiden sind:

1. Echte Diazohydrate: sterisch Antidiazohydrate, $R_1 \cdot N : N \cdot OH$.

Elektrolyte von saurer Reaction und bestimmbarer Affinitätsconstante; direct salzbildend mit trocknem Ammoniak und direct reagirend mit Phosphorchloriden und Acetylchlorid, also den Isonitrokörpern vergleichbar. Hierher gehört mit Sicherheit das sogen. Nitrosourethan, das also tatsächlich Diazourthanhydrat ist, sowie die untersalpetrige Säure.

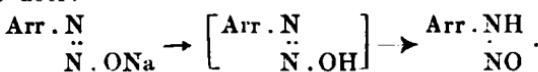
2. Primäre Nitrosamine (Pseudodiazohydrate), $R_2 \cdot NH \cdot NO$

Nichtleiter ohne Indicatorreaction und ohne bestimmbarer Affinitätskonstante, also Pseudosäuren; nicht direct (sondern erst nach Umlagerung in die saure Diazoform) salzbildend mit trocknem Ammoniak. Bei gewöhnlicher Temperatur nicht reagirend mit Phosphorchloriden und Acetylchlorid, also den echten Nitrokörpern vergleichbar. Hierher gehören sicher die meisten der Benzolreihe zugehörigen Verbindungen, also die sogenannten Isodiazohydrate, die freilich danach gerade diesen Namen nicht mehr tragen dürfen, da sie vielmehr Phenylnitrosamine sind; ferner wahrscheinlich auch die entsprechenden heterocyclischen Verbindungen, z. B. der Thiazol- und Harnsäure-Gruppe, die also wahrscheinlich Nitroso-Imidothiazoline, Nitroso-Amidouracil u. s. w. sind.

Dass alle Alkalosalze $R N_2 OMe$ Diazotate $R \cdot N : N \cdot OMe$ sind, also nicht nur die von echten Diazohydraten, sondern gerade auch die von primären Nitrosaminen ableitbaren Salze, ergiebt sich mit Nothwendigkeit aus folgender Ueberlegung:

Die freien Nitrosamine verdienen nach ihren, oben angeführten Eigenschaften überhaupt nicht den Namen von Säuren, und stehen als solche jedenfalls noch weit hinter den Phenolen zurück¹⁾. So sollten die echten Nitrosaminsalze, z. B. $R \cdot NNa \cdot NO$, überaus stark alkalisch reagiren und noch weit stärker hydrolytisch gespalten sein, als z. B. Phenolnatrium. Da nun aber die wirklich existirenden Salze $R \cdot N_2 ONa$ Neutralsalze sind, müssen sie sich schon deshalb von einer anderen, stärkeren, echten Säure, d. i. von den im freien Zustande nicht existirenden Antidiazobenzolhydraten $Arr \cdot N : N \cdot OH$ ableiten, also Antidiazotate $Arr \cdot N : N \cdot ONa$ sein.

Die primären Phenylnitrosamine lagern sich also als Pseudosäuren bei der Salzbildung durch Alkalien in den (Anti-)Diazohydrat-Typus um, und umgekehrt erzeugen die Antidiazometallsalze der Benzolreihe durch Säuren die freien primären Nitrosamine. Der in allen Alkalosalzen vorhandene Diazotypus — $N : N \cdot OMe$ conservirt sich also als Wasserstoffverbindung $N : N \cdot OH$ nur beim »Diazourethan« — in der aromatischen Reihe geht er in die Pseudoform — $NH \cdot NO$ über:



Mit Obigem ist zugleich die Nichtexistenz wirklicher Nitrosaminsalze, also die Unhaltbarkeit der Isodiazotatformel $C_6H_5 \cdot NK \cdot NO$ auf einem neuen Wege bewiesen. Zugleich zeigt die ausschliessliche Existenz von Metallverbindungen $R \cdot N : N \cdot OK(Na)$ gegenüber den in

¹⁾ Eine demnächst zu publicirende Untersuchung »über sehr schwache Säuren« lässt dies mit Sicherheit erkennen.

gewissen Fällen existirenden Wasserstoffverbindungen $R \cdot NH \cdot NO$, dass sich Alkalimetalle stets an das negativste Element, also hier nicht an den Stickstoff, sondern an den Sauerstoff binden, wie ich es von jeher gegenüber den Vertretern der Formel $R \cdot NK \cdot NO$ hervorgehoben habe.

Experimentelles.

I. Antidiazourethan (Carbäthoxydiazohydrat); Salze und Aether.



(Nach Versuchen von Hrn. M. Schumann.)

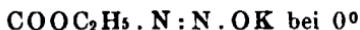
Die Bezeichnung dieser nunmehr als ein Diazohydrat erwiesenen, von Thiele¹⁾ entdeckten Verbindung als Diazourethan ist zwar unrichtig gebildet, aber doch aus verschiedenen Gründen, namentlich auch zur Bezeichnung ihrer Derivate (Salze und Ester) dem rationellen Namen Carbäthoxyl-Diazohydrat vorzuziehen. Wie bekannt, hat Thiele nicht nur die von ihm durch Reduction von sogen. Nitrourethan erhaltene freie Substanz $COOC_2H_5 \cdot N_2OH$ als Nitrosourethan $COOC_2H_5 \cdot NH \cdot NO$, allerdings unter Reserve, angesehen, sondern auch auffallender Weise den zugehörigen Salzen Nitrosaminformeln, z. B. $COOC_2H_5 \cdot NK \cdot NO$, ertheilt, ohne meine, an den Isodiazotaten entwickelten und bestätigten Gründe gegen die Existenz eines Complexes $NK \cdot NO$ zu berücksichtigen. Diese »Nitrosaminsalze« werden hoffentlich nunmehr definitiv aus der Literatur verschwinden. Wollte man aber die Nitrosoaminformel $COOC_2H_5 \cdot NH \cdot NO$ für die freie Wasserstoffverbindung durch die Annahme eines acidifizirenden Einflusses der Gruppen $COOC_2H_5$ und NO auf die von ihnen eingerahmte Imidgruppe NH retten wollen, so sei daran erinnert, dass derartige »Fernewirkungen« bei genauer Untersuchung (z. B. der Nitrokörper) bisher stets auf intramolekulare Umlagerungen in eine mehr oder minder labile Form zurückgeführt werden können; ferner dass das dem angeblichen »Nitrosourethan« nächstverwandte, wirkliche Nitrophenylnitrosamin $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO$, trotz der Umgebung des Imids durch zwei ebenfalls recht negative Gruppen, tatsächlich keine echte Säure, sondern eine »Pseudosäure« ist. Endlich ist die Nitrosoformel dadurch direct zu widerlegen, dass das sogenannte Nitrosourethan auch chemisch, im Gegensatz zum Nitrophenylnitrosamin, in jeder Weise direct als Hydroxylverbindung reagirt²⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem. 288, 278 und 304.

²⁾ Die l. c. S. 280 geäusserte Ansicht Thiele's, dass die endgültige Formulirung des Nitrosourethans von der endgültigen Formulirung der aromatischen Isodiazoverbindungen abhängen wird, hat sich also nicht bestätigt.

Das im freien Zustande im Vergleich mit den Phenylnitrosaminen relativ beständige Diazourethan entwickelt auch in indifferenten Lösungsmitteln, wie Aether und Benzol, mit Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid augenblicklich lebhaft Salzsäuregas, selbst wenn man die Reaction durch eine Kältemischung zu mässigen sucht. Ohnedem ist die Einwirkung sogar so heftig, dass die Flüssigkeiten in's Sieden gerathen und theilweise aus dem Reagensrohr herausgeschlendert werden. Ebenso wird, selbst in Benzollösung, durch trocknes Ammoniak augenblicklich das bereits von Thiele dargestellte Ammoniumsalz gefällt, dem natürlich die Formel $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{ONH}_4$ kommt.

Für die Beurtheilung der Acidität des Diazourethans ist die Leitfähigkeit des Diazourethankaliums wichtig; Diazourethan-Kalium wird nach Thiele (l. c. S. 306) aus dem Silbersalz durch Umsetzung mit Chlorkalium, jedoch nicht völlig frei von Chlorsilber erhalten. Ganz rein erhielten wir es durch sehr vorsichtiges Ausziehen und Umkristallisiren mit Alkohol. Es reagirte völlig neutral. Die Leitfähigkeit wurde wegen seiner Zersetzung in wässriger Lösung bei 0° bestimmt.



| | | | | | | |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| v | 32 | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 |
| μ | 42.4 | 43.4 | 44.2 | 45.1 | 45.4 | 45.6 |

Wie man sieht, ist das Salz nicht hydrolysiert; die Zunahme ist bei grosser Verdünnung so gering, dass man den nach oben abgerundeten Werth bei v 1024 als Grenzwerth ansehen kann. Aus diesem $\mu \infty = 46$ erhält man durch Abzug von a' für k bei $0^\circ = 39$ die Wanderungsgeschwindigkeit des Diazourethan-Ions a' bei 0° zu $46 - 39 = 7$, und hieraus durch Addition von a' für H bei $0^\circ = 214^1)$ $\mu \infty$ für $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$ $= 221$.

Die Leitfähigkeit des freien Diazourethans ergab erst bei einem durch wiederholtes Umkristallisiren aus leichtflüssigem Petroläther gereinigten Präparate Zahlen, aus denen sich eine Dissociationskonstante berechnen liess; bei minder reinen Präparaten sanken die k -Werthe mit der Verdünnung trotz des constanten Schmelzpunktes von $51 - 52^\circ$ nicht unerheblich.



| v | μ | m | k |
|-----|-------|-----|----------|
| 64 | 2.2 | 1.0 | 0.000158 |
| 128 | 3.1 | 1.4 | 0.000155 |
| 256 | 4.4 | 2.0 | 0.000159 |
| 512 | 6.4 | 2.9 | 0.000169 |

$\left. \begin{matrix} k = 0.00016 \\ \end{matrix} \right\}$

¹⁾ S. Hantzsch und Osswald, diese Berichte 32, 646.

Die k -Werthe stimmen in Anbetracht der Zersetzungswertigkeit der Substanz befriedigend überein. Diazourethan ist also eine wohl ausgesprochene, wenn auch nicht, wie Thiele angiebt, starke Säure. Sie ist bei 0° etwa 10-mal schwächer als Essigsäure. Berücksichtigt man aber, dass die Dissociationsconstanten bei sogenannten primären Nitraminen mit der Temperatur steigen, so dürfte der Unterschied zwischen beiden Säuren bei 25° eher geringer sein.

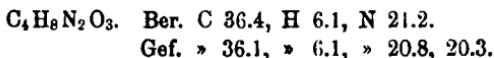
Endlich mag hinzugefügt werden, dass sich Diazourethanhydrat bei 0° , wenn man rasch arbeitet, genau auf den neutralen Punkt mit der berechneten Menge Alkali titriren lässt.

Ueber die Alkylierung seines »Nitrosourethans« macht Thiele keine Angaben; doch vollzieht sie sich äusserst leicht und unter gewissen Cautelen auch sehr glatt; sie zeigt ferner durch die Bildung von echten Sauerstoffäthern, d. i. der bisher unbekannten fetten Diazoäther, dass das sogenannte Nitrosourethan auch hierbei nicht als Nitroso-, sondern als Diazo-Körper reagirt.

Methyl-, Aethyl- und Benzyl-Jodid reagiren, mit Diazourethansilber direct zusammengebracht, geradezu explosionsartig; glatt vollzieht sich die Umsetzung in ätherischer Verdünnung. Genauer untersucht wurde nur der

Diazourethan-Methyläther, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OCH}_3$.

Diazourethansilber wird mit absolutem Aether überschichtet und mit etwas mehr, als der berechneten Menge Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur so lange zusammengeschüttelt, bis eine getrocknete Probe des Silbersalzniederechslages beim Erhitzen nicht mehr explodirt — was meist ungefähr nach einer Stunde der Fall ist. Alsdann verdampft man bei möglichst tiefer Temperatur im Vacuumexsiccatore über Schwefelsäure bis zur annähernden constanz. Da die Substanz etwas flüchtig ist, wurde sie der Analyse im Schiffchen rasch abgewogen und mit Sand überschichtet. Weil sie sehr leicht Stickstoff verliert, fielen die Stickstoffzahlen etwa zu niedrig aus.



Diazourethanmethyläther ist ein gelbes Oel von scharfem Geruch, mit organischen Flüssigkeiten, nicht aber mit Wasser, mischbar. Seine Diazonatur zeigt sich, namentlich im Unterschied zu dem isomeren Stickstoffäther, d. i. dem viel stabileren Nitrosomethylurethan, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}$, durch seine Unbeständigkeit gegen Wasser: er wird von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch unter Stickstoffentwicklung zersetzt, während Nitrosomethylurethan unzersetzt mit Wasserdämpfen destillirt. Säuren und Alkalien beschleunigen die Zersetzung ausserordentlich.

Versuche zur Siedepunktsbestimmung ergaben zweimal dieselben Resultate: der Diazoäther destillirte fast unzersetzt bei 84° unter 25 mm Druck; eine dritte Probe zersetzte sich jedoch ohne nachweisbare Ursache in dem Augenblicke des Siedebeginns unter heftiger Explosion und totaler Zerstäubung der Glasgefässe. Die Reduction des Diazourethanmethylethers erfolgt durch Zinkstaub in verdünnt essigsaurer Lösung fast augenblicklich unter Entfärbung; die alkalisch gemachte und mit überhitztem Wasserdampf übergetriebene Flüssigkeit reducirt sehr stark und ergab beim Neutralisiren mit Schwefelsäure Hydrazinsulfat vom Schmp. 256°. Hiermit erweist sich der Aether als echter Sauerstoff-Diazoäther.

Versuche zur Alkylierung des Diazourethankaliums misslangen; Jodmethyl wirkte zwar auch fast momentan, aber nur unter gleichzeitiger Zersetzung.

Diazourethanmethylether, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OCH}_3$, ist nicht nur isomer mit dem zum Vergleich dargestellten Nitrosomethylurethan, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}$, sondern wäre auch isomer mit dem Nitroso-Imidokohlensäureäther, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{NO}$; doch konnten wir einen solchen Körper ebenso wenig als Sandmeyer¹⁾ durch Behandlung von Imidokohlensäureäther mit Stickstofftrioxyd erhalten; es entstand stets direct Kohlensäureester unter Entwicklung von Stickstoff.

Aus alledem ergibt sich, dass sich das sogenannte Nitrosourethan physikalisch und chemisch nur als Diazohydrat und nicht als Nitrosokörper verhält, womit sich die von Thiele — übrigens nur bedingt — für die Nitrosoformel angeführten Gründe (l. c. S. 281) auch bezüglich der freien Wasserstoffverbindung wohl erledigen. Auch die l. c. erwähnten vergeblichen Versuche, »das Nitrosourethan in die Diazoform umzulagern«, erklären sich nunmehr einfach dadurch, dass die Verbindung eben bereits eine Diazoverbindung ist. Und wenn dieselbe schliesslich nicht kuppelt, so beweist dieser Umstand nur, dass derartige fette Diazokörper keine Farbstoffe bilden können²⁾.

Die Formel des sogen. nitrosocarboximinsauren Kaliums, $\text{COOK} \cdot \text{NK} \cdot \text{NO}$, ist nach dem Vorhergehenden ebenfalls umzuwandeln in die des diazokohlensauren Kaliums, $\text{COOK} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OK}$.

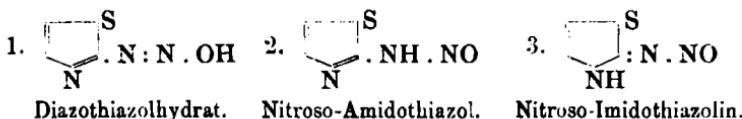
Dagegen entspricht das Verhalten des auch von Thiele entdeckten Nitrosoguanidins viel mehr dem einer echten Nitrosoverbindung. Es unterscheidet sich vom Diazourethan schon durch seine neutrale

¹⁾ Diese Berichte 19, 862.

²⁾ Daraus ergiebt sich auch, dass die Nicht-Kuppelungsfähigkeit des Nitramids nicht, wie dies von Thiele (Ann. d. Chem. 296, 104) geschehen ist, als Grund gegen meine Diazoformel des sogenannten Nitramids, $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$, angeführt werden darf.

Reaction und vor allem durch seine Zersetzung vermittels Säuren: ersteres giebt überwiegend Stickstoff und nur eine verschwindende Menge von salpetriger Säure, letzteres spaltet hauptsächlich salpetrige Säure ab. Ein weiterer Unterschied liegt darin, dass sich Nitroso-guanidinsilber nicht verestern liess; es blieb gegen Jodmethyl ganz unverändert. Auch reagirte es nicht mit Phosphorchloriden und mit Acetylchlorid. Ein Grund zur Abänderung der Thiele'schen Nitroso-guanidinformel ist also hier nicht vorhanden.

Von meinen sogen. »Diazothiazolhydraten« wurden in der genannten Richtung untersucht das sehr zersetzbare einfache »Diazothiazolhydrat«¹⁾ und der etwas beständiger »Diazothiazolcarbonsäure-ester«²⁾. Beide erscheinen durch ihre Indifferenz gegen Acetylchlorid und Phosphorchloride gleich den entsprechenden Benzolderivaten als Nitrosamine; freilich war der Beweis durch Leitfähigkeitsbestimmung theils wegen ihrer minimalen Löslichkeit, theils wegen ihrer Zersetzung nicht zu erbringen. Auch bleibt trotz der geringen Wahrscheinlichkeit der Diazohydratformel (1) alsdann noch die Wahl zwischen den beiden Nitrosaminformeln (2) und (3):



Diazothiazolhydrat. Nitroso-Amidothiazol. Nitroso-Imidothiazolin.

Auch das sogen. Diazouracil³⁾ dürfte wegen seines ganz analogen Verhaltens ein Nitrosokörper und nicht eine Hydroxylverbindung sein. Für die — meist sehr zersetzblichen — Alkalosalze dieser Körper wird dagegen, in Anbetracht der bei den entsprechenden Benzolderivaten klar hervortretenden Verhältnisse, der Diazotypus beizubehalten sein.

II. Aromatische Antidiazotate und primäre Nitrosamine. (Nach Versuchen des Hrn. A. Engler.)

Dass die Salze R . N₂O Me auch in der Benzolreihe Diazotate (sterisch Antidiazotate) R . N: N . O Me sind, die von deutlich ausgesprochenen, echten Säuren deriviren, geht aus ihrer neutralen Reaction, schärfer noch aus ihrer Leitfähigkeit hervor, die keine erhebliche Hydrolyse erkennen lässt.

Die Leitfähigkeit von *p*-Nitro-Antidiazobenzolnatrium, das leicht völlig neutral zu erhalten ist, ergab bei drei verschiedenen Proben bei 25° bzw. 0°:

¹⁾ Schatzmann, Ann. d. Chem. 261, 9 und E. Näf, Ann. d. Chem. 265, 110.

²⁾ Wohmann, Ann. d. Chem. 259, 258.

³⁾ Behrend, Ann. d. Chem. 238, 347.

| v | 25° | | | 0° |
|------|---------|---------|---------|------|
| | μ_1 | μ_2 | μ_3 | |
| 32 | 66.2 | 65.8 | — | 35.3 |
| 64 | 69.7 | 69.0 | 68.6 | 36.8 |
| 128 | 72.3 | 71.5 | 71.1 | 37.7 |
| 256 | 73.9 | 73.1 | 73.4 | 38.7 |
| 512 | 75.1 | 75.2 | 75.2 | 39.1 |
| 1024 | 77.1 | — | 77.3 | 40.1 |

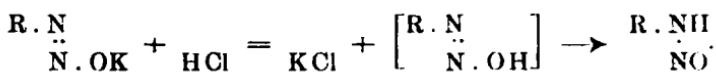
Die Zahlen stimmen in Anbetracht der Empfindlichkeit der Methode befriedigend überein. Die Differenz $\Delta_{1024-32}$ beträgt bei 25° = 10.9, bei 0° = 4.8 Einheiten, ist also die eines nicht merklich hydrolytisch gespaltenen Natriumsalzes. Da jedoch bei steigender Verdünnung die Leitfähigkeit immerhin etwas mehr zunimmt, als die von Chlornatrium oder Natriumacetat, kann man vielleicht hierin doch ein Anzeichen von beginnender Hydrolyse erblicken.

p-Brom-Antidiazobenzolkalium, von welchem in der Literatur keine Analysenangaben vorliegen, liess sich weder durch Ausfällen aus wässriger Lösung mit Kali, noch durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether neutral gegen empfindliches Lakmus erhalten; dass es sich aber hierbei nur um minimale Verunreinigungen durch Kali oder Kaliumcarbonat handelte, zeigen die folgenden Messungen bei 0°, zu Folge welcher das Salz ebenfalls nicht merklich hydrolysiert ist.

| | | | | |
|-------|------|------|------|------|
| v | 128 | 256 | 512 | 1024 |
| μ | 52.6 | 44.1 | 56.0 | 57.3 |

Die den beiden Neutralsalzen zu Grunde liegenden Antidiazohydrate, R. N : N.OH, von unveränderter Constitution sollten also Elektrolyte, d. i. gut charakterisierte Säuren sein. Thatsächlich sind aber die freien Verbindungen R. N₂OH nach den folgenden Versuchen indifferente Nichtleiter, also Pseudosäuren, und zwar die durch Verschiebung des Wasserstoffs aus den Antidiazohydraten gebildeten primären Nitrosamine, R.NH.NO. Die einfachste hierher gehörige Verbindung C₆H₅.NH.NO entzieht sich zwar wegen ihrer Veränderlichkeit jeder genaueren Untersuchung; dafür gelingt der Nachweis der elektrischen Indifferenz namentlich beim Parabromphenylnitrosamin ausserordentlich scharf. Die zu den Leitfähigkeitsversuchen dienenden Lösungen von bekanntem Gehalte konnten allerdings auch hier nicht in üblicher Weise erhalten werden, da sich die aus den Salzen in fester Form abgeschiedenen freien »Isodiazohydrate« in Wasser nur langsam lösen, und sich während des längere Zeit erforderlichen Schüttelns selbst bei 0° partiell unter Bildung von salpetriger Säure zersetzen. Der Versuch gelingt aber sehr gut, wenn man eine wässrige Lösung von *p*-Brom-Antidiazobenzolkalium mit der berechneten Menge Salzsäure bei 0°

in solcher Verdünnung vermischt, dass Alles gelöst bleibt, und sofort misst. Alsdann ergiebt das aus (R. N : N. OK + HCl) erhaltene System (R. N : N. OH + KCl) nur den Leitfähigkeitswerth des Chlorkaliums; das primär in Freiheit gesetzte saure Antidiazohydrat existirt also nicht, sondern hat sich spontan in indifferentes Nitrosamin isomerisirt:



Da unser *p*-Brom-Antidiazotat etwas Kaliumcarbonat enthielt, so wurde dessen Menge bestimmt und bei den folgenden Versuchen berücksichtigt, bezw. vom Diazotat in Abzug gebracht. Alsdann ergab sich bei zwei unabhängig angestellten Versuchen bei 0°:

1. $\frac{1}{64}$ -norm. $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{OK} + \frac{1}{64}$ -norm. HCl: $\mu = 73.4$.
Ber. für » $\frac{1}{128}$ -norm. KCl: $\mu = 73.9$.
2. $\frac{1}{128}$ -norm. $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{OK} + \frac{1}{128}$ -norm. HCl: $\mu = 75.0$.
Ber. für - » $\frac{1}{256}$ -norm. KCl: $\mu = 75.3$.

Diese sofort gemessenen Flüssigkeiten reagirten auch völlig neutral und waren frei von salpetriger Säure, enthielten also ausser Chlorkalium nur das indifferenten *p*-Brom-Phenylnitrosamin. Nach kurzer Zeit zersetzen sie sich natürlich unter Dunkelfärbung und bläutzen alsdann auch Jodkalium-Stärke.

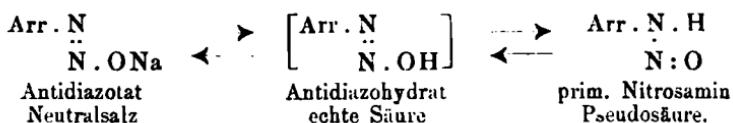
Die analogen Versuche in der Nitroreihe ergaben trotz der grösseren Leichtigkeit, das *p*-Nitroantidiazotat völlig neutral zu erhalten, deshalb bei der Leitfähigkeitsbestimmung des aus dem Salze in Freiheit gesetzten *p*-Nitro-Nitrosamins ein weniger scharfes Resultat, weil sich *p*-Nitrophenylnitrosamin noch viel rascher, als *p*-Bromphenylnitrosamin selbst bei 0° unter Bildung von salpetriger Säure zersetzt. Dies zeigte sich sehr deutlich daran, dass derartige Lösungen schon während des Messens eine auf der Messbrücke leicht zu verfolgende Zunahme der Leitfähigkeit, dem entsprechend aber auch eine zunehmende Bläuung von Jodkaliumstärkelösung aufwiesen. Deshalb wurden auch bei verschiedenen, hier nicht wiedergegebenen, quantitativen Versuchen im System ($\frac{1}{64}$ -norm. $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{ONa} + \frac{1}{64}$ -norm. HCl = $\frac{1}{128}$ -norm. NaCl + $\frac{1}{128}$ -norm. $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{OH}$) stets statt des Kochsalzwertes $\mu_{128} = 60.1$ Zahlen erhalten, die anfangs bereits um reichlich eine Einheit grösser waren und rasch anwuchsen.

Bei einigen anderen Leitfähigkeitsversuchen wurde auch der Einfluss der Verdünnung sowohl beim *p*-Brom- als auch beim *p*-Nitro-Phenylnitrosamin festgestellt. Hierbei erwies sich das geringe Plus der Leitfähigkeit als constant, d. i. als unabhängig von der Verdünnung, wonach dasselbe ebenfalls nur auf Verunreinigungen durch einen Elektrolyten, nicht aber auf die Substanz $(\text{Br, NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{OH}$ als solche zurückzuführen ist. Denn wenn die letztgenannten Stoffe

gleich dem Diazourethanhydrat Elektrolyte, d. i. Säuren wären, hätte die (an sich schon sehr minimale) Leitfähigkeit wenigstens mit wachsender Verdünnung ebenfalls stark wachsen müssen.

Die Lösungen der beiden Nitrosamine reagirten auch, frisch bereitet, selbst gegen empfindliches Lakmus neutral. Nur wenn man die festen Nitrosamine auf Lakmus legt und befeuchtet, lässt sich eine anfangs schwache, rasch zunehmende Röthung erkennen, die jedenfalls gleich der Leitfähigkeitszunahme auf die schon von Bamberger und v. Pechmann nachgewiesene Abspaltung von salpetriger Säure zurückzuführen ist.

Da die Verbindungen $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ und $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ Pseudosäuren sind, lassen sich an denselben auch »abnorme Neutralisationsphänomene¹⁾ beobachten: die neutrale Lösung von $(\text{Br}, \text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{OH}$ gibt mit der berechneten Menge Natron ein Neutralsalz, was sich durch Titration auf's Einfachste nachweisen lässt; die stärksten Basen werden also (scheinbar) durch eine nicht saure Substanz neutralisiert. Oder umgekehrt: das neutral reagirende Antidiazotat, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{ONa}$, bleibt durch Zusatz von Salzsäure so lange neutral, bis die einem Molekül Salz entsprechende Menge Säure hinzugefügt ist. Auch die stärkste Säure wird also (scheinbar) nicht durch eine alkalisch reagirende Substanz, sondern durch ein Neutralsalz neutralisiert. Diese eigenthümlichen Erscheinungen können, wie ich wiederholt hervorgehoben habe, nur durch die Annahme einer intramolekularen Atomverschiebung zwischen dem undissoziirten Stoff (der Pseudosäure) und den Ionen, also durch die Umlagerung von Nitrosamin in Antidiazotat durch Alkalien, und umgekehrt von Antidiazotat in Nitrosamin durch Säuren erklärt werden, wobei die echte Säure, das freie Antidiazohydrat, das nicht existenzfähige Verbindungsglied darstellt:



In diesen Erscheinungen liegt meines Erachtens der unzweifelhafte Beweis dafür, dass die Metallsalze $\text{R} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{OMe}$ und die freien Verbindungen $\text{R} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{OH}$ constitutiv verschieden sein müssen. »Langsame« Neutralisationsphänomene, d. i. ein langsames Neutralwerden des Systems $(\text{R} \cdot \text{N}_2\text{ONa} + \text{HCl})$ und ein zeitlich verfolgbares Zurückgehen seiner Leitfähigkeit auf den Kochsalzwerth hat sich jedoch hier nicht, wie z. B. beim System $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHNO} \cdot \text{ONa} + \text{HCl})$, also beim Uebergang von Isonitroäthan in echtes Nitroäthan beobachten

¹⁾ Vergl. diese Berichte 32, 519.

lassen. Dies bedeutet: das aus den Antidiazotaten primär in Freiheit gesetzte Antidiazohydrat wandelt sich nicht, wie z. B. Iso-nitroäthan, in echtes Nitroäthan, mit einer messbaren Geschwindigkeit, sondern mit einer nicht messbaren, also ausserordentlich grossen Geschwindigkeit, in die Pseudosäure, das primäre Nitrosamin, um.

Die reij chemischen Reactionen von *p*-Brom- und *p*-Nitro-Phenylnitrosamin werden namentlich gegenüber dem Diazourethanhydrat durch eine viel grössere Indifferenz dieser Pseudosäuren bestimmt. Die beiden Nitrosamine reagiren selbst bei Zimmertemperatur mit Phosphorhaloïden weder in Lösung noch in festem Zustande. Auch Acetylchlorid ruft selbst in concentrirter, benzolischer oder ätherischer Lösung keine sichtbare Reaction hervor, während es die festen Stoffe, allerdings unter Salzsäureentwickelung, löst, vielleicht indem im Moleküle $R \cdot NH \cdot NO$ zunächst das Imidwasserstoffatom substituirt wird. Wichtig ist für die Auffassung der beiden Stoffe als Pseudosäuren, dass sie gegen trocknes Ammoniak im festen Zustand und in Benzollösung indifferent sind, also gleich den echten Nitrokörpern nicht direct additiv Ammoniumsalze bilden können. Die Umlagerung der Pseudosäuren in die Ammoniumsalze der echten Säuren kann also durch Ammoniak allein, bei Ausschluss dissociirend wirkender Medien, nicht bewirkt werden. Diese Reactionslosigkeit ist nicht etwa durch die Nichtexistenz der betr. Ammoniumsalze bedingt, da dieselben, namentlich das *p*-Nitroderivat, auf indirecte Weise leicht zu erhalten und ganz beständige, gut krystallisirende Salze sind. Sie bilden sich eben nur indirect, also bei Anwesenheit dissociirend und damit umlagernd wirkender Stoffe. Hierbei erweist sich nicht nur Wasser und Alkohol, sondern auch Aether von genügend ionisirender Kraft; denn aus der ätherischen Lösung des Nitrophenylnitrosamins wird das aus Benzollösung nicht erhältliche Ammoniumsalz fast augenblicklich gefällt. Dies stimmt damit überein, dass Aether als Verbindung vom Wassertypus bekanntlich eine erheblich grössere Dielektricitätsconstante besitzt, als Kohlenwasserstoffe.

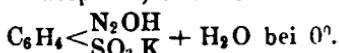
Endlich sei darauf aufmerksam gemacht, dass auch bei den Verbindungen RN_2OH grössere chemische Indifferenz und grössere Beständigkeit durchaus nicht zusammenhängen. Denn die an sich viel indifferenteren, echten, primären, aromatischen Nitrosamine sind gerade umgekehrt in freiem Zustande viel zersetlicher, als das Diazourethanhydrat, was vielleicht eben damit zusammenhängt, dass dort Nitrosamine, hier Diazohydrate vorliegen.

Zum Schluss werde hervorgehoben, dass *p*-Brom- und *p*-Nitro-Phenylnitrosamin nicht nur in ätherischer, sondern auch in benzolischer Lösung mit β -Naphthol langsam kuppeln, also bei völligem Ausschluss von Wasser; auch die Kuppelung ist hiernach nicht nur

auf den Diazonium- oder Diazo-Typus beschränkt, sondern tritt auch bei echten primären Nitrosaminen ein.

Bei dieser Gelegenheit muss auch gegenüber der Behauptung von C. Bülow¹⁾ von der angeblich »bekannten, über allem Zweifel erhabenen Inaktivität dieser Körper (d. i. Isodiazoverbindungen) gegen Phenole u. s. w.« daran erinnert werden, dass von verschiedenen Forschern Kuppelung auch bei Isodiazokörpern, und zwar gerade in der *p*-Nitroreihe, nachgewiesen worden ist. So bildet *p*-Nitroantidiazobenzolkalium ziemlich rasch, *p*-Nitroantidiazobenzoläther sehr rasch mit wässrigem β -Naphtol Farbstoffe, so kuppelt aber auch das Anticyanid derselben Reihe²⁾, und obgleich langsam, sogar das gewöhnliche antidiazosulfonsaure Kalium³⁾. Die Beobachtungen Bülow's stehen also nicht nur nicht »im Gegensatz zur herrschenden Annahme«, sondern sie bestätigen nur wieder — und deshalb glaubte ich dies berichtigten zu müssen — die von mir wiederholt hervorgehobene Thatsache, dass wie in den übrigen Fällen, so auch hinsichtlich der Farbstoffbildung, Syndiazokörper und Antidiazokörper sich nur graduell unterscheiden.

Eigenthümlich abweichend von den übrigen, aromatischen, primären Nitrosaminen verhält sich das von Bamberger entdeckte Salz aus Diazosulfanilsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} N_2OH \\ SO_3K \end{matrix} + H_2O$, sodass dasselbe die Gruppe N_2OH vielleicht nicht als Nitrosamin, sondern als Diazohydrat gemäss der Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} N:N.OH \\ SO_3K \end{matrix}$ enthält. Sicher liess sich diese Frage hier allerdings nicht entscheiden, weil die schon an sich subtilen Erkennungszeichen: Leitfähigkeit, Verhalten bei der Titration, gegen Hydroxylreagentien und gegen trocknes Ammoniak durch die Anwesenheit des Krystallwassers bzw. der Gruppe SO_3K getrübt oder sogar unanwendbar werden. Immerhin sprechen für das Vorhandensein der Diazohydratgruppe folgende Thatsachen: Erstens die auch in verdünnter Lösung vorhandene, deutlich saure Reaction, zweitens die im Gegensatz zu dem äusserst veränderlichen Brom- und Nitro-Phenylnitrosamin auffallende Beständigkeit des Salzes sowohl im festen Zustande als auch in Lösung und namentlich der Umstand, dass es keine salpetrige Säure abspaltet; drittens seine Leitfähigkeit:



| | | | | | |
|----------|------|------|------|------|------|
| <i>v</i> | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 |
| „ | 51.8 | 54.0 | 56.4 | 57.8 | 59.9 |
| <i>A</i> | 2.2 | 2.4 | 1.4 | 2.1. | |

¹⁾ Diese Berichte 31, 3122.

²⁾ Hantzsch und O. W. Schultze, diese Berichte 28, 675.

³⁾ Diese Berichte 27, 2970.

Die Gesammtzunahme $\Delta_{1024-64}$ beträgt bei $0^\circ = 8.1$ Einheiten, ist also fast doppelt so gross, wie die von $\text{KCl} = 4.1$ und von $\text{NaCl} = 4.6$; ebenso ist der Leitfähigkeitszuwachs bei starken Verdünnungen grösser, als bei einem Neutralsalz. Alles dies spricht dafür, dass hier ein saures Salz, also ein Diazohydrat und nicht ein Nitrosamin, vorliegt.

Eigenthümlich ist allerdings das Verhalten bei der Titration; denn beim Versetzen des sauer reagirenden Salzes mit Natron tritt Neutralität schon vor Zusatz von 1 Mol.-Gew. Alkali ein; ähnlich umgekehrt; versetzt man das Dinatriumsalz $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{N}_2\text{ONa} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{smallmatrix}$ mit Salzsäure, so wird Lakmus nicht sofort oder wenigstens nicht nach den ersten Tropfen, sondern erst nach Zusatz einiger Cubikcentimeter der Säure geröthet. Dieses etwas auffallende Verhalten kann indess wohl dadurch erklärt werden, dass das Salz $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{N}_2\text{OH} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{smallmatrix}$ einem sauren Salze einer Dicarbonsäure vergleichbar ist; und wie ein solches bekanntlich seinen sauren Wasserstoff nur in geringem Maasse abdissociiren lässt, so könnte dies hier, wo die betr. Diazohydratgruppe schon an sich nur sehr schwach sauer ist, in verstärktem Maasse eintreten und bei einer gewissen Concentration der Natriumionen, also schon bei partieller Neutralisation von N_2OH zu N_2ONa gleich Null werden.

Phosphorchloride und Acetylchlorid reagiren nur langsam; da dieselben indess auch phenolsulfonsaures Salz bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam angreifen, kann in dieser Indifferenz kein Gegengrund gegen die Annahme der Hydroxylgruppe in dem Diazosalz gesehen werden.

Somit ist das Salz $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{N}_2\text{OH} \\ \text{SO}_3\text{K} \end{smallmatrix}$ trotz seiner Zugehörigkeit zur Benzolreihe doch wahrscheinlich ein Antidiazohydrat, entspricht also wohl der Formel $\text{SO}_3\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{OH}$.

Jedenfalls sind danach doch nicht alle aromatischen Verbindungen Arr. N_2OH ohne Weiteres als Nitrosamine anzusehen. Wenn dies auch für die einfachsten, hierher gehörigen Stoffe gilt, so kann doch bei erheblicher Veränderung des aromatischen Restes auch die Umstellung in die Diazohydratform erfolgen.